

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345392

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl. C25D 7/12
C25D 3/38
C25D 5/00
C25D 5/48

(21)Application number : 2000-016089

(71)Applicant : EBARA CORP
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 25.01.2000

(72)Inventor : MISHIMA KOJI
NAGAI MIZUKI
KIMIZUKA RYOICHI
MATSUDA TETSURO
KANEKO HISAFUMI

(30)Priority

Priority number : 11017208
11094943Priority date : 26.01.1999
01.04.1999Priority country : JP
JP

(54) COPPER PLATING METHOD AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the local precipitation of metallic copper in a substrate face by relatively simple equipment and process and to facilitate the flattening of a chemical-mechanical polishing stage, after the passage of a stage in which it is brought into contact with a treating soln. contg. one or more kinds of an organic matter and/or a sulfur compd. contained in a plating soln. for one or more times, by bringing it into contact with the plating soln. and executing plating.

SOLUTION: The suitable organic matter is a polyether base organic high molecular polymer, and preferably, the concn. of the treating soln. lies in the range of 10 mg/l to 10 g/l, and the molecular weight of 100 to 100000. As the example, polyethyleneglycol, polypropylene glycol, or the like, is cited. The sulfur compd. is expressed by the general formula: X-L-(S)_n-L-X. In the formula, L denotes a lower alkyl group, or the like, and X denotes a compd. of H, an SO₃M group or a PO₃M group (M denotes H, an alkali metal atom, or the like). As the example, N,N-dimethylthiocarbamylpropylsulfonic acid is cited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(10) 日本国特許庁 (P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-345392
(P2000-345392A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

識別記号		F I		チーエー(備考)	
(G1) In,C1'		C 2 5 D	7/12	4 K 0 2 3	
	3/38		5/00	4 K 0 2 4	
	5/48		5/48		

審査請求 未請求 請求項の頁12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特開2000-16088(P2000-16088)	(71) 出願人	000000239 株式会社住友金属製作所 東京都大田区羽田町11番1号
(22) 出願日	平成12年1月25日 (2000.1.25)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 三島 港二
(31) 優先権主張番号	特開平11-17208 平成11年1月28日 (1999.1.28)	(72) 発明者	東京都大田区羽田町11番1号 株式会社 住友金属製作所内
(32) 優先日	日本 (J P)	(74) 代理人	100091498 弁理士 飯塚 勇 (外1名)
(33) 優先権主張国	特開平11-04043 平成11年4月1日 (1999.4.1)		
(34) 優先権主張国	日本 (J P)		

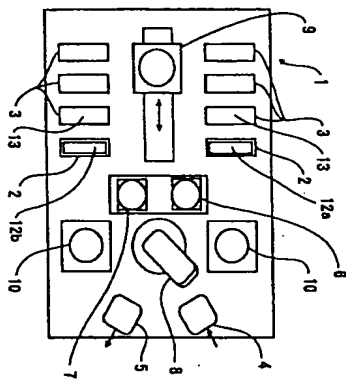
(54) [発明の名称] 銅めっき方法およびその装置

最終式に続く

(57) [要約]

【課題】 比較的簡単な設備と工程により、基板面における金属銅の局部的な析出を防止し、めっき処理の後で行なう化学機械研磨工程における平坦化を容易にすることができ、併せて、基板の外観が鏡面光沢に止まるような基板の銅めっき方法およびその装置を提供する。

【解決手段】 基板の外観が鏡面光沢に止まるような液中に含有される有機物及び/又はイオウ化合物を一種以上を含む処理液12a、12bと接触させる工程を1回以上経て、その後めっき液13と接触させてめっきを行なう。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の銅めっき方法において、基板をめっき液中に含有される有機物及び/又はイオウ化合物を一種以上含有する処理液と接触させる工程を1回以上経て、その後めっき液と接触させてめっきを行うことを特徴とする基板の銅めっき方法。

【請求項2】 基板と前記処理液との接触をめっき工程前及び/又はめっき工程途中に行うことを特徴とする請求項1に記載の基板の銅めっき方法。

【請求項3】 基板を前記処理液と接触させた後、これを液切りし及び/又は乾燥させた後めっきを行なうことを特徴とする請求項1に記載の基板の銅めっき方法。

【請求項4】 前記有機物は、いわゆるポリエーテル類の有機成分ポリマーであり、前記処理液中の濃度が10 mg/l〜10 g/lで、分子量が100〜10万の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の基板の銅めっき方法。

【請求項5】 前記イオウ化合物は、一般式 $X-L-(S)_n-L-X$ (式中、Lは、低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基、又はヘロゲン原子で置換されてもよい炭素数1乃至6のアルキル基で、Xは、水素原子、SO₂M基、又はPO₃M基 (Mは、水素原子、アルカリ金属原子、又はアミノ基) を表す) で示される化合物であり、前記処理液中の濃度は、0.1 μmol/l〜70 μmol/l であることを特徴とする請求項1に記載の基板の銅めっき方法。

【請求項6】 基板と前記処理液の接触時間が3〜60秒であることを特徴とする請求項1に記載の基板の銅めっき方法。

【請求項7】 めっき工程の途中で、めっきを停止しめっき液をエッチングする工程を更に有し、基板を前記処理液と1回以上接触させ再度めっき液と接触させてめっきを行うことを特徴とする請求項1に記載の基板の銅めっき方法。

【請求項8】 基板のめっき方法において、めっき工程の途中で、めっきを停止しめっき液をエッチングする工程を1回以上経た後、再度めっき液と接触させてめっきを行うことを特徴とする基板の銅めっき方法。

【請求項9】 前記エッチング方法は、電解エッチング又は化学エッチングであることを特徴とする請求項7又は8に記載の基板の銅めっき方法。

【請求項10】 基板の銅めっき装置において、基板をめっき液中に含有される有機物及び/又はイオウ化合物を一種以上含有する処理液と接触させる手段と、基板をめっき液と接触させてめっきを行う手段とを有することを特徴とする銅めっき装置。

【請求項11】 基板の銅めっき装置において、基板をめっき液中に含有される有機物及び/又はイオウ化合物を一種以上含有する処理液と接触させる手段と、

基板をめっき液と接触させてめっきを行う手段と、基板処理面に堆積させためっき液をエッチングする手段とを有することを特徴とする銅めっき装置。

【請求項12】 前記銅めっき装置は、基板を回転させるながら前記処理液を液切りし及び/又は乾燥させた後にめっき液と接触させてめっきを行なう手段を有することを特徴とする請求項10又は11に記載の銅めっき装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、例えば、表面に微細な配線層を形成した半導体ウエハ等の基板の表面に銅を析出して配線を行なうために、例えば配線銅溶液を使用する電気めっき方法により金属銅を析出させるための銅めっき方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の配線銅溶液を用いた基板の電気めっき工程では、めっき前処理として、被処理基板を硫酸等に浸漬して膜による活性化処理をするが、またはめっき槽外での前処理を行なう代わりに、めっき槽において、配線銅溶液と被処理としてのシート銅層を有する基板とを接触させ、一定の無電流時間 (活性化時間) を経た後に通電して金属銅を析出させるようにしていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような従来の方法においては、前者においては、そのために適切な濃度を設ける必要があり、設備と運転コストが高くなるという課題がある。

【0004】 一方、後者の方法においては、基板とめっき液とを接触させる時のめっき液と基板とに形成されたシート銅層との接触状態が必ずしも一定ではなく、めっき液中の底層部成分 (析出銅成分) のシート銅層表面への初期吸着等、活性化層が現生しやすいため、基板が均一に配線される溶解プロセス表面に形成されたプラズマに起因する成分の物理的吸着などの影響を受けやすい。その結果、基板処理面で局部的な金属銅の異常析出が生じ、シートの外観を品とすることがある。このように、銅めっき工程において異常析出した場合には、銅の結晶配向や銅膜厚の不均一が現生し、めっき後工程の化学機械研磨 (CMP) 工程等において平坦に研磨することが困難になる。

【0005】 その対策として、活性化処理時間を長くする、あるいは基板を回転させたリキージと呼ばれる装置によってめっき液を動かすことで吸着層や活性化層をなくす等の対策がとられてきた。しかし、長い時間の活性化処理は、微細配線パターン或いは高アスペクト比の穴底部の銅膜の電阻としてシート銅が全て溶融してしまい、金属銅を電気めっきで埋め込むことが不可能となる場合がある。また、その他の方法では、装置が複雑化し、

または大型化してしまう。

【0006】更に、従来の締めつきにあつては、配線パターン上の存在によりめっき液の銅配層が場所毎に異なるという問題がある。これは、微細な配線が密集した部分のめっき液が配線の部分に比べて異常に厚くなる現象で、配線密集部分でめっき液厚と配線パターンのない部分でのめっき液厚との差である。パソナの大きさが1μmにも達することもある。このように、大きなパソナが生じると、後工程の銅膜の化学機械研磨（CMP）工程において、平坦に研削することが困難となり、配線部分での銅の膜厚が増えることによる配線のショートにより歩留まりの悪化に繋がってしまう。

【0007】本発明は、上述した課題に鑑み、比較的簡単な折曲と工程により、基板面における金属銅の局所的な折曲を防止し、めっき液の浸透や化学機械研磨工程における平坦化を容易にすることができ、併せて、基板の外観が鏡面光沢に仕上がるような基板の締めつき方法およびその製法を提供するものである。

【0008】
【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、基板の締めつき方法において、基板をめっき液中に含有される有機物及び/又はイオキア化合物を一緒に以上含有する処理液と接触させる工程を1回以上経て、その後めっき液と接触させてめっきを行なうことを特徴とする基板の締めつき方法である。【0009】また、基板と前記処理液との接触をめっき工程前及び/又はめっき工程の途中に行うことを特徴とする基板の締めつき方法である。ここで、めっき工程の途中とは、目標とする最終めっき厚に到達する前段階でのめっき液の塗布の途中を含む。

【0010】このような締めつき方法においては、めっきを施す前に基板処理面をめっき液中に含有される有機物及び/又はイオキア化合物を一緒に以上含有する処理液と接触させるか、或いはめっき工程の途中で基板処理面からめっき液を除去した後、該基板を前記処理液と接触させる。

【0011】基板と処理液を接触させる方法としては、処理液を張ったタンクに基板を直接浸漬する方法、スピンコート機のように基板を水平状態で高速回転させるながら処理液を塗り注ぐ方法、あるいは浸漬用の専用マシンに基板をセットして処理液をマシン内にポンプ供給する方法などがある。このような処理によって、有機物及び/又はイオキア化合物が基板処理面にすめ薄くコーティングされる。この基板から好ましくは余分の処理液を除き、従来通りの方法によって締めつき処理を行なうことにより、基板処理面によって金属銅の局所的な異状折曲を防止しつつ、外観が鏡面光沢に仕上がるようなめっきが行われる。更には、基板処理面内の配線密集部分におけるパソナの大きさを抑制することができ、

【0012】上述の処理を行った後に基板処理面の微切

り及び/又は乾燥処理を行なうことが、めっき液への処理液の持ち込み量を極力少なくし、めっき液の管理を良好に行なう上で好ましいが、コーティングされる量がめっき液量に比べて過剰は極めに少ないため、必ずしも必要ではない。液切り方法としては、単に液面を下げたり、あるいは液中から引き上げたりする方法の他に、スピン乾燥機のように基板を回転させて液を振り切る方法、回転と真空吸引を併用する方法、エタアクトのような強風吸引域を通してめっき液を除去する方法がある。さらに上記の2つの工程を1つの装置で連続的に進めてもよく、これには、スピン洗浄乾燥機などの装置を用い、乾燥しながら回転させればよい。これにより、液液と液切りの両方を達成することが可能である。

【0013】なお、液切りをさらに進めてある程度の乾燥状態にしてもよい。これにより、めっき液への処理液の持ち込み量をさらに少なくすることができ、この場合、完全に乾燥させた状態よりも、ある程度の湿気を含んだ半乾燥状態とするのがよい。

【0014】本発明の作用効果については十分に説明されていないが、発明者は以下のように推定している。本発明の方法で用いる有機物は、締めつき液中に含有させることで、第1に界面活性作用をもたらす。第2に銅の折曲を抑制して均一電着性を上げる効果があることと知られているものである。また、イオキア化合物においては、元来、めっき液中に含有させることで銅の折曲を増加させて、折曲後の結晶を微細なものとし、めっき液の光沢度を上げる効果があることが知られている。このような作用をもつ有機物及び/又はイオキア化合物を基板処理面に予め、及び/またはめっき工程途中で薄くコーティングすることにより、基板全体での銅析出を均一に促進あるいは抑制し、特異的な異常析出を抑制する効果が現れる。この効果は、ある程度の乾燥工程を経た場合も同様である。

【0015】更に、めっき液中に含まれている有機物或いはイオキア化合物は、基板とめっき液との間を仲介してめっき液と基板処理面との濡れ性を向上させる。これは、ある程度の乾燥工程を経た場合も、当該有機物或いはイオキア化合物がめっき液中に析出するので同様である。従って、基板の乾燥面とめっき液との間の濡れ状態が改善され、かつ全面に亘って均一化され、基板全面に亘り均一で効率的なめっきを行なうことができる。これらの効果は、基板に設けられた高アスペクト比の穴や溝内部への銅の浸透阻み性を向上させることにも繋がる。

【0016】本発明において使用するのに好適な有機物や、あるいはポリエチレン系の有機成分ポリマーである。締めつきに用いられるものである。発明者らの実験実施における経験上では、処理液中の濃度が10mg/1〜10g/1で、分子量が100〜10万の範囲にあることが望ましい。有機物の種類としては、ポリエチレ

ンジコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エトキシ化ナトリウム、プロポキシ化ナトリウム、エトキシ化フェノール、プロポキシ化フェノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、エトキシ化/ニルフェノール、カルボキシナトリウムセルローズ、ポリエチレングリコールの共重合体又はブロック重合体などが使用できる。これらの有機物を含有した処理液は、特にめっき前の基板前処理液として有効である。

【0017】また、イオキア化合物は、一般式
X-L-(S)_n-L-X
(式中、Lは、低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子で置換されたよい炭素数1乃至6のアルキル基で、Xは、水素原子、SO₃M基、又はPO₃M基（Mは、水素原子、アルカリ金属原子、又はアミノ基）を表す）で示される化合物である。このようなイオキア化合物を含有する処理液は、微細配線内部の銅の析出促進や前記パソナを抑制する効果が大きく、処理液中の濃度は、0.1μmol/l〜70μmol/lである場合に特に有効である。

【0018】基板と処理液の接触時間は、基本的には基板全面に処理液が接触する時間であればよく、この時間が長すぎると給電層（ブード管）が機械的損傷を受けるといふ不具合を生じるので、通常は3〜60秒の範囲で選択される。さらに、処理液が強いアルカリ性の場合には、有機物やイオキア化合物の加水分解が進行しやすく、液性が強すぎるとブード管の銅がエッチングされ易くなるので、処理液のpHは2〜9の範囲であることが望ましい。また、装置形式によつては、乾燥或いは半乾燥状態の基板が必要となる場合があり、その時には基板と処理液を接触させた後、乾燥させても上述の効果は変わらない。

【0019】本発明の他の特徴は、めっき工程の途中で、めっきを停止しめっき液をエッチング工程を1回以上経た後、再度めっき液と接触させてめっきを行うようにしたものである。めっき工程の途中でめっきを一旦中断してエッチングを行う場合、エッチング手段としては、通常のめっきとは逆方向に電流を流す電解エッチング方法、或いは酸液などによる化学エッチング方法が適用される。また、エッチング工程の後に前記処理液と接触させる工程を1回以上経た後、再度めっき液と接触させてめっきを行うようにしてもよい。

【0020】電解エッチングを行う場合の電流の波形は、直流の場合とパルス状（いわゆるPRパルス）の両方が適用可能である。エッチング量は増加した電流量（電流と通電時間の積）に比例し、通常、基板に対する電流密度として1〜30mA/cm²、印加時間は、0.5〜3.0秒程度が用いられる。化学エッチングで用いる酸液の濃度は、0.5〜3.0%程度が望ましく、酸液との接触時間は、1〜30秒程度が適切である。酸液

は、元来、めっき液中にも多く添加される薬品であり、めっき液の組成管理の点から扱い易いという利便性を持っている。エッチングするめっき厚は、通常、1nm以上で効果が認められるが、10〜50nm程度が好適である。

【0021】本発明の更に他の特徴は、基板の締めつき装置において、基板をめっき液中に含有される有機物及び/又はイオキア化合物を一緒に以上含有する処理液と接触させる手段と、基板をめっき液と接触させてめっきを行う手段と、基板処理面に乾燥をさせためっき液をエッチングする手段とを有することを特徴とする締めつき装置である。

【0022】これらの場合、基板と処理液を接触させる処理槽は、めっき処理槽と別別に設けてもよく、同一の槽を共用するようにしてもよい。個別に設ける場合には、これらを近接配置して、基板を迅速に配置できるような移送装置を設けるとよい。同一の槽を共用する場合に、処理液をめっき液を個別に供給できる給液管路と、液の入れ替えのための排液管路を設けるとよい。また、基板を回転させながら処理液を吹き付けて、基板に処理液を接触させる。その後、基板の回転数を上げることにより、連続的に処理液の接触、液切り及び/又は乾燥を行なう装置を設けてもよい。

【0023】上記の処理槽及びめっき処理槽の他に、基板を受け入れまたは排出するためのロード及び/又はアロードユニット、基板を搬送するための搬送手段、基板を洗浄するための洗浄ユニット、乾燥ユニットなどを組み合わせ、基板を所定の状態で受け入れ、搬出が可能とするような装置としてもよい。

【0024】
【0025】
【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施形態のめっき装置の概観を示す図である。このめっき装置1は、被処理材である半導体デバイス等の基板（図示せず）とそれを収納するウェハキャリア（図示せず）を受け入れた後は搬送するためのロードユニット4およびアロードユニット5と、基板を1枚ずつ搬送するための搬送アーム8および進行駆動アーム9と、基板表面に処理液による処理を施すためのコーティング槽（処理液）およびめっき処理を行なうめっき処理槽3と、基板を洗浄するための電解エッチング槽6およびリンス・フォアソール槽7からなる。コーティング槽2及びめっき処理槽3は、複数の基板を同時に処理するものでも、枚数式であってもよい。また、めっき液や処理液を定期的に保持するダイヤフラム型、あるいはその部材結露と排出を繰り返す形式であってもよい。本装置では、2つの搬送アーム8、9

を、清浄な基板を取り扱うための搬送アーム8と、めっき液または上述の表面処理のために基板を搬送する走行搬送アーム9とを用いている。

【0026】このような構成のめっき装置において、めっき処理を行う方法として、基板（図示せず）の処理の流れに沿って説明する。まず、基板を収納したカセットがローボユニット4に装填される。次に、搬送アーム8によって基板カセットより基板を1枚ずつ取り出し、ローボユニット7に移す。この基板を走行搬送アーム9が受け取り、めっき液中に含有される有機物またはイオン化合物を1種類以上含有する処理液12aの入ったコーティング槽2に装填する。そして、所定の時間、基板を処理液12aに浸漬させて前処理を行った後に、走行搬送アーム9でコーティング槽より前処理済みの基板を取り出し、その基板をめっき液13を含むめっき処理槽3に装填し、電気めっきを行なう。

【0027】更に、必要に応じて、ハンダの大きさを抑制する場合、めっき処理槽3で電気めっきが所望の厚さに到達する前に通電を停止してめっきを中断する。めっきを中断した後、めっき液とは逆の電流方向に通電することにより、所定の厚さ分の電流量（電流と通電時間の積）を与えてエッチングする。

【0028】その後、必要に応じて、めっき処理槽3から基板を走行搬送アーム9により取り出し、めっき液から含有される有機物またはイオン化合物を1種類以上含有する処理液12bの入ったコーティング槽2に装填し、所定の時間、基板を処理液12bに浸漬することによりコーティング処理を行う。この場合、処理液12a, 12bの組成が同じ場合には、一方の槽で使用するこができる。その後、走行搬送アーム9がコーティング槽2よりコーティング処理済みの基板を取り出し、その基板をめっき液13を含むめっき処理槽3に装填し、めっき処理を行なう。

【0029】めっきが完了後、走行搬送アーム9がめっき済み基板をめっき処理槽3から取り出し、粗面処理ユニット6に装填する。ここで、第1回目の基板洗浄が行われる。次に、搬送アーム8が基板を粗面処理ユニット6から取り出し、リンパ・ドライヤ10に移して第2回目の洗浄を行なうと共に、連続して乾燥を行なう。搬送アーム8により、基板はリンパ・ドライヤ10からアンロードユニット5にある基板カセットに移され、清浄なめっき済み基板として出庫され、例えばCMP等の次の工程に移送される。なお、本装置では、コーティング槽2およびめっき処理槽3は複数あり、搬送アーム8および走行搬送アーム9は基板を連続的に効率よく処理するように間隔およびフローミングされており、非常に稼働率の高い装置となっている。

【0030】図2は、本発明の別の実施形態のめっき装置の概略を示す図である。本装置の構成は、図1に示す

めっき装置とはほぼ同様であるが、処理槽間に回収処理ユニット11を用いていることが異なる。この回収処理ユニット11は、基板を回収させる保持機構と、その基板表面に処理液を吸液させるスプレーノズルとを備えており、これによって基板を回収させながら処理液を均一に基板表面に分散させる。その後処理液の供給を止めて基板回転速度を上げることにより、基板の液切りと乾燥を連続して行なうことができる。これにより、基板表面に処理液を均一にかつ効率的にコーティングし、かつ乾燥させ、良好なめっきを施すことができる。

【0031】図3は、本発明の別の実施形態のめっき装置の概略を示す図である。本装置の構成は、図2に示すめっき装置とはほぼ同様であるが、1つの搬送アーム8の周囲に複数の処理槽3, 10, 11、及び基板カセットの受け入れと出庫を共用するロード・アンロードユニット14を配置しており、この搬送アーム8で基板を搬送し、全体として省スペースとなるようにまとめられており、このめっき装置によって、異常析出の無い、良好なめっきを基板表面に効率よく施し、清浄なめっき済み基板として出庫することができるとは、先の実施の形態と同様である。

【0032】
【実施例1】以下に、上記のようなめっき装置を用いて行っためっき処理の実施例を具体的に説明する。処理条件は以下の通りである。

- (1) 処理液
- ポリプロピレングリコール (PPG、分子量400、濃度10mg/l及び5g/l)
 - ポリエチレングリコール (PEG、分子量2万、濃度100mg/l及び10g/l)
 - ■と■の混合液 (PPG：分子量400、濃度50mg/l、PEG：分子量6000、濃度50mg/l)
- 【0033】(2) 使用基板
- 8インチ・シリコン基板上に熱酸化膜を100nm形成した後、エッチングストッパとしてのP-SiN膜を50nm堆積し、しめる後、TEOS酸化膜を600nm形成した。この基板上に、銅配線用のバリアメタルとしてのTaN膜20nmを反応性スパッタリングにより形成した後、真空を破らずに連続してめっき用のシート厚150nmをLTS (ロングスロースパッタリング) 法により形成した。
- (3) 処理時間：基板を処理液に10秒浸漬
- 【0034】(4) 乾燥方法
- スピン乾燥機 (回転数3000/分×30秒、真空ガスフローなし)

(5) 試験結果

有機物を有する上記処理液で処理を施した基板と、無処理基板（比較例）の5枚の基板を枚葉式のダイヤモンド型めっき槽3でめっきした。めっき液は硫酸銅をベースとし

ためっき液で、めっき膜厚を500nmとした。この時の外觀、CMP特性は以下の通りであった。

【表1】

	有機物	濃度	外觀	化学機械研磨特性
Run-1	PPG	10mg/l	面下	良好
Run-2	PPG	5 g/l	同上	良好
Run-3	PEG	100mg/l	同上	良好
Run-4	PEG	10 g/l	同上	良好
Run-5	PEG+PPG	100mg/l	同上	良好
Run-6	なし（比較例）	なし	ゴミ発生	不良 (記録欠け発生)

【0035】さらに、参考データとして、基板の裏面に付着したCu濃度を測定した。これによると、無処理基板が $5 \times 10^{11} \text{atm/cm}^2$ であったのに対し、前記処理液で処理した基板はいずれも $5 \times 10^{11} \text{atm/cm}^2$ 以下であった。これにより、本発明は、基板裏面の銅汚染を低減させる効果もあることが分かった。

【0036】さらに、上記実施例では、結電層の銅膜厚が非常に薄い部分の溶解が抑制され、結果としてめっきの析出性を促進する効果が認められた。これは、本発明で用いたポリマが、結電層の銅溶解のインヒビタとしても作用するためであると考えられる。

【0037】

【実施例2】基板をめっき液中に含有されるイオン化合物を含有する処理液で予め処理した結果を以下に示す。

- (1) 処理液
- N, N-ジメチルジチオカルバミルプロピルホルホン、濃度は 3.0mol/l
- 【0038】(2) 使用基板
- 8インチ・シリコン基板上に熱酸化膜を100nm形成した後、エッチングストッパとしてのP-SiN膜を50nm堆積し、しめる後、TEOS酸化膜を1000nm形成した。通常のリソグラフィと酸化膜エッチングプロセスにより、TEOS酸化膜に $\phi 0.25 \mu\text{m}$ 、 γ スズ比 $4:1$ 、 $\phi 0.5 \mu\text{m}$ 、 γ スズ比 2 の穴パターンを形成した。この基板上に、銅配線用のバリア

メタルとしてのTaN膜20nmを反応性スパッタリングにより形成した後、真空を破らずに連続してめっき用のロード厚150nmをLTS (ロングスロースパッタリング) 法により形成した。引き続き、この銅ロード層を介して電流を供給することにより、銅酸銅をベースにしためっきを基板に対して行い、めっきを

開始する前に、基板を前記処理液に接触させたものと、接触させずにそのままめっきを行ったものを作製した。めっき厚は600nmとし、めっき後、ホール内の埋込み状態を断面SEM (走査電子顕微鏡) 観察した。

(3) 処理時間：基板を処理液に5秒浸漬

(4) 乾燥方法

スピン乾燥機 (回転数2000/分×30秒、真空ガスフローなし)

【0039】(5) 試験結果

結果を表2に示す。 $\phi 0.5 \mu\text{m}$ 、 γ スズ比 2 のホールに対しては、イオン化合物溶液処理を行ったものと、行わなかったものとの差はなかったが、 $\phi 0.25 \mu\text{m}$ 、 γ スズ比 4 のホールに対しては、イオン化合物溶液処理を行ったものはホールが埋まっているのに対し、この処理を行わなかったものはホール底部にボイドが発生していた。これは、イオン化合物溶液処理がホールの底部でのめっき銅の堆積を促進したためと考えられる。

【表2】

	$\phi 0.5 \mu\text{m}$ 、 γ スズ比 2	$\phi 0.25 \mu\text{m}$ 、 γ スズ比 4
イオン化合物溶液処理	完全充填	ホールの底面にボイドあり
イオン化合物溶液処理	完全充填	完全充填

【0040】

【実施例3】基板をめっき液中に含有される有機物とイオン化合物の両方を含む処理液で予め処理した結果を以下に示す。

(1) 処理液

■ 有機物：PPGとPEGの混合液 (PPG：分子量700、濃度50mg/l、PEG：分子量6000、濃度50mg/l)

■ イオウ化合物：N、N-ジメチルジチオカルバミルプロピルホルホン酸、濃度は 70 mmol/l

[0041] (2) 使用基板

8インチ・シリコン基板上に酸化膜を 100 nm 形成した後、エッチングマスクとしてP-SiN膜を 50 nm 堆積し、しかる後、TEOS酸化膜を 1000 nm 形成した。通常のリンゲラフイーと酸化膜エッチングプロセスにより、TEOS酸化膜に $\phi 0.20\text{ }\mu\text{m}$ 、 ϕ スベス比は 5 、 $\phi 0.30\text{ }\mu\text{m}$ 、 ϕ スベス比は 4 の穴パターンを形成した。この基板に、銅配線用のバリメタルとして Ta N膜 20 nm を反応性スパッタリングにより形成した後、真空を破らずに連続して銅めっき用のシード層 150 nm をLTS（ロングスロースパッタリング）法により形成した。引き続き、この銅シード層を介して電流を供給することにより、銅配線をベースにした銅めっきを基板に対して行うに際し、銅めっきを開始する前に、前記処理液に浸漬させたものと、接触させてそのままめっきをし、めっき後、ホール内の埋込

有機物及びイオウ化合物 溶液処理あり	$\phi 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 ϕ スベス比 $=5$	$\phi 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 ϕ スベス比 $=4$
有機物及びイオウ化合物 溶液処理なし	ホール底部に大き なボイドあり	ホール底部に大き なボイドあり
有機物及びイオウ化合物 溶液処理あり	完全充填	完全充填

[0043] [実施例4] 銅めっきの途中で、銅めっき表面を銅めっき液中に含有されるイオウ化合物を含有する処理液と接触させるか、或いはめっきしためっき膜表面をエッチングした結果を以下に示す。

(1) 使用基板

8インチ・シリコン基板上に酸化膜を 100 nm 形成した後、エッチングマスクとしてのP-SiN膜を 50 nm 堆積し、しかる後、TEOS酸化膜を 1000 nm 形成した。通常のリンゲラフイーと酸化膜エッチングプロセスにより、TEOS酸化膜に $\phi 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 ϕ スベス比 $=3$ の溝を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のスペースをおいて配置した溝パターンを形成した。この基板に、銅配線用のバリメタルとしての Ta N膜 20 nm を反応性スパッタリングにより形成した後、真空を破らずに連続して銅めっき用のシード層 150 nm をLTS（ロングスロースパッタリング）法により形成した。引き続き、この銅シード層を介して電流を供給することにより、銅配線をベースにした銅めっきを基板に対して行い、銅めっき膜厚を 500 nm （銅シード層の膜厚を含めると 650 nm ）とした。

み状態を断面SEM（走査電子顕微鏡）観察した。

(3) 処理時間：基板をスピン乾燥機上で回転数 150 /分回転中に1秒間で 10 ml をデイスベンス

(4) 乾燥方法

5 スピン乾燥機（回転数 2000 /分× 30 秒、真空ガスフローなし）

[0042] (5) 試験結果

結果を表3に示す。 $\phi 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 ϕ スベス比 $=4$ のホールに対しては、有機物及びイオウ化合物溶液処理を行ったものと、行わなかったものとの差はなかったが、 $\phi 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 ϕ スベス比 $=5$ のホールに対しては、処理を行ったものはボイドがくみ込まれているのに対し、処理を行わなかったものはホール底部にボイドが発生していた。これは、有機物により穴内部での濡れ性及び均一電着性が向上したことに加え、イオウ化合物がホールの底部でのめっき銅の堆積を促進したためと考えられる。

[表3]

溝パターン上の 銅めっき の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)
処理1 (10 nm)	700	625	76	○	
処理2-1 (10 nm)	775	650	125	○	
処理2-2 (20 nm)	725	625	100	○	
処理2-3 (30 nm)	700	625	75	○	
処理3-1 (10 nm)	675	625	50	○	
処理3-2 (30 nm)	700	625	76	○	
比較例	1000	400	600	×	

銅めっき膜を 100 nm 堆積した時点で銅めっきを停止

し、銅めっき膜表面からめっき液を取り除いた後、銅め

っき液中に含有されるイオウ化合物（N、N-ジメ

チルジチオカルバミルプロピルホルホン酸、濃度は 5 m

$g/l=24\text{ mmol/l}$ ）を溶解させた処理液に銅め

っき膜表面を接触させ、しかる後、再び銅めっき膜表面

を銅めっき液と接触させて、残りの 400 nm を電気銅

めっきにより堆積した。

[0045] (3) 処理2

銅めっき膜を 100 nm 堆積した時点で銅めっきを停止

し、そのまま電気めっきの電極の正負を逆転させて銅膜

の 10 nm （処理2-1）、 20 nm （処理2-2）及び

30 nm （処理2-3）のエッチング液に反応する電

流量を印加した後、銅めっき膜表面からめっき液を取り

除き、銅めっき液中に含有されているイオウ化合物

（N、N-ジメチルジチオカルバミルプロピルホルホン

酸、濃度は $5\text{ m}g/l=24\text{ mmol/l}$ ）を溶解させ

た処理液に銅めっき膜表面を接触させた。その後、再び

銅めっき膜表面を銅めっき液と接触させ、電極の正負を

逆転させて、残りの 400 nm を電気銅めっきにより堆

積した。

銅めっき膜を 100 nm 堆積した時点で銅めっきを停止

し、そのまま電気めっきの電極の正負を逆転させて銅膜

の 10 nm （処理3-1）、 30 nm （処理3-2）の

エッチング液に反応する電流量を印加した後、再び電極

の正負を逆転させて、残りの 400 nm を電気銅めっき

により堆積した。

[0047] (5) 試験結果

上述の方法で作製した基板における銅めっきによる溝埋

込みの形状を断面SEMにより観察し、溝パターン上の銅めっき膜厚と溝パターン上の銅めっき膜厚との差（ハンジの大きさ）を調べた結果を表4に示す。なお、この表4において、溝パターン上の正負を逆転させて、残りの 1000 nm の銅めっきを堆積させたものと比較例として示す。

[表4]

溝パターン上の 銅めっき の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)	溝深さ の膜厚 (nm)
処理1 (10 nm)	700	625	76	○	
処理2-1 (10 nm)	775	650	125	○	
処理2-2 (20 nm)	725	625	100	○	
処理2-3 (30 nm)	700	625	75	○	
処理3-1 (10 nm)	675	625	50	○	
処理3-2 (30 nm)	700	625	76	○	
比較例	1000	400	600	×	

[0048] このように、銅めっきの途中で一回だけ銅

めっき表面を銅めっき液中に含有されるイオウ化合物を

含有する処理液と接触させるか、或いはめっきしため

っき膜表面をエッチングすることにより、めっき工程後の

化学機械研磨（CMP）工程等において平坦化に障害と

なるハンジの大きさを著しく小さくすることが可能とな

ることが判る。

[0049] なお、この例では、処理液として、銅め

っき液中に含有されるイオウ化合物を含有するものを使用

した例を示しているが、銅めっき液中に含有される有機

物を含有するものを使用しても同様である。

[0050] 以上、上記実施の形態においては、銅を用

いてめっきを行うようにした例を示しているが、本発明

は、銅や金等の他の金属のめっきにも適用できることは

勿論である。

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、

基板の銅めっきの銅の異質析出を抑制することがで

きるため、基板処理面内の配向性の高く、かつハン

ジの大きさを抑制しためっきを行うことができる。ま

た、微細配線内の銅の埋込み特性を向上させ、ボイドな

どの欠陥のない銅配線を形成できる。その結果として、

後の工程の化学機械研磨での研削が容易となり、銅配線

を用いたLSI製造の歩留まりを向上させることができ

る。従って、LSI製造コストの大幅な低減が可能とな

るなど、半導体製造産業における高い有用性を有する。

【図面の簡単な説明】

[図1] 本発明の1つの実施の形態のめっき装置の全体

の構成を示す図である。

[図2] 本発明の他の実施の形態のめっき装置の全体の

構成を示す図である。

[図3] 本発明のさらに他の実施の形態のめっき装置の

全体の構成を示す図である。

【符号の説明】

1 めっき装置

2 コーディング槽（処理槽）

3 めっき処理槽

4 ローボードユニット

5 フローボードユニット

6 粗洗液ユニット

7 ローボードユニット

8 搬送アーム

9 走行搬送アーム

10 リンク・ボイス

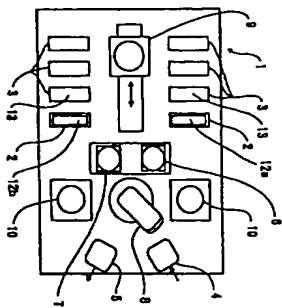
11 回転処理ユニット

12 a, 12 b 処理液

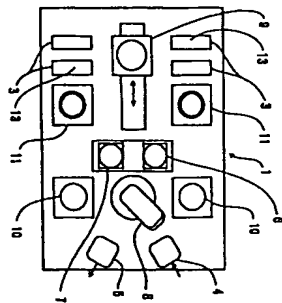
13 めっき液

14 ローボードユニット

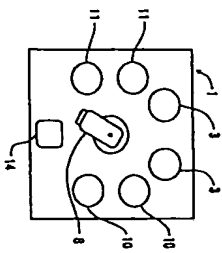
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 長井 瑞樹
東京都大田区羽田町11番1号 株式会社
在席製作所内
(72)発明者 君塚 亮一
神奈川県鎌倉市遊行坂1-1-6 在席エ
ージライト株式会社中央研究所内

(72)発明者 松田 哲朗
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
35 (72)発明者 金子 尚史
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
Fターム(参考) 4K023 A119 B406 C401 C805 C832
40 4K024 A409 A801 A806 A808 B411
BB11 BB12 CA02 DA10 DB10
FA05 GA16